

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-140059

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 229/24		8930-4H		
309/14		9160-4H		
// C 1 1 D 1/10				

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-308982	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号
(22)出願日	平成3年(1991)11月25日	(72)発明者	今中 健博 和歌山市和歌浦東 4 丁目 3-45
		(72)発明者	水島 洋泉 和歌山市紀三井寺 1 の113
		(72)発明者	藤生 明 和歌山市尾崎丁13番地
		(72)発明者	横田 行永 大阪府阪南市鳥取中208-10
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54)【発明の名称】 N-置換アスパラギン酸又はその塩、及び該化合物からなる界面活性剤

(57)【要約】

【構成】 一般式(1)で表わされるN-置換アスパラギン酸又はその塩。

【化1】



〔式中、R は炭素数8～22の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、又は式A $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -で表わされる基を示す。ここで Aは炭素数8～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。M は水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン、総炭素数2～9のアルカノールアンモニウムイオン又は塩基性アミノ酸基を示す。Y は水酸基、カルボキシル基もしくはスルホン酸基で置換されていてもよい、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～22のアルキル基又はアルケニル基を示す。〕

【効果】 優れた界面活性を有すると共に、皮膚に対

してはマイルドで耐硬水性に優れ、生分解性が良好であり、優れた洗浄力を持ち、更に製造経済的に有利に合成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（I）で表わされるN-置換アスパラギン酸又はその塩。

【化1】



〔式中、

R：炭素数8～22の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、又は式 $\text{AOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表わされる基を示す。ここでAは炭素数8～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。

M：水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン、総炭素数2～9のアルカノールアンモニウムイオン又は塩基性アミノ酸基を示す。

Y：水酸基、カルボキシル基もしくはスルホン酸基で置換されていてもよい、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～22のアルキル基又はアルケニル基を示す。〕

【請求項2】 請求項1記載のN-置換アスパラギン酸又はその塩からなる界面活性剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は界面活性剤として有用なN-置換アスパラギン酸又はその塩に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 界面活性剤は疎水部と親水部からなり、水と油、水と汚れ、水と金属の分散を効率的に行い、これらの乳化・懸濁状態を利用して、種々の工業的・家庭的効能を得ようとするものである。しかし、特に、汚れの分散による洗浄の場合、硬水中のアルカリ土類金属の影響を受け、起泡性・洗浄力の低下が問題となる。このような状況下で、従来の洗浄剤に比べ、耐硬水性、起泡性の面で優れた洗浄剤として有用な新規界面活性剤を提供することが、本発明の課題である。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定のN-置換アスパラギン酸誘導体が上記目的を大いに達成し得ることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は、一般式（I）で表わされるN-置換アスパラギン酸又はその塩、並びにこのN-置換アスパラギン酸又はその塩からなる界面活性剤を提供するものである。

【0004】

【化2】



【0005】〔式中、

R：炭素数8～22の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、又は式 $\text{AOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表わされる基を示す。ここでAは炭素数8～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。

M：水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン、総炭素数2～9のアルカノールアンモニウムイオン又は塩基性アミノ酸基を示す。

Y：水酸基、カルボキシル基もしくはスルホン酸基で置換されていてもよい、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～22のアルキル基又はアルケニル基を示す。〕

一般式（I）で表わされる本発明化合物において、Rで示されるアルキル基若しくはアルケニル基としては、オクチル基、デシル基、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、アラキジル基、ベヘニル基、オレイル基、リノール基、イソステアリル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘプチルウンデシル基、ネオデシル基などが挙げられる。

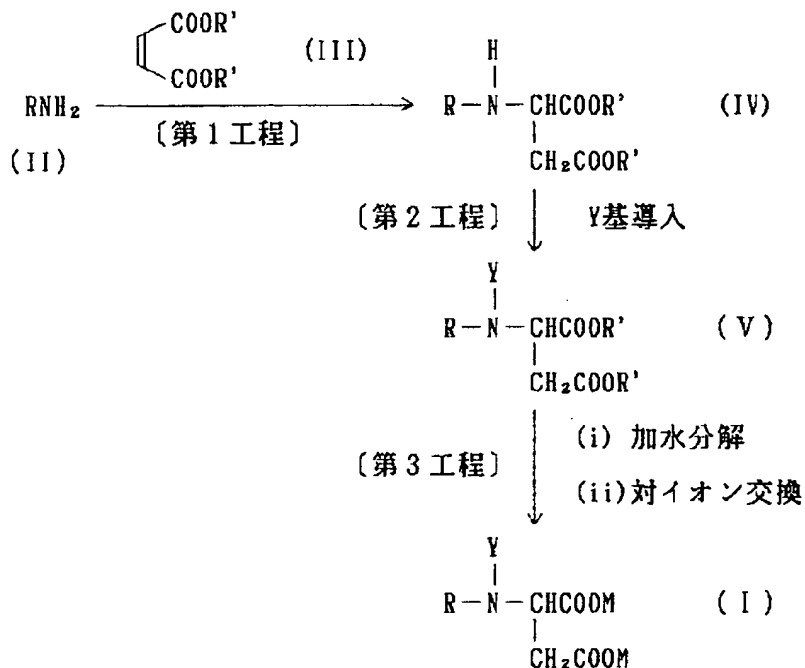
【0006】また、Yで示される基のうち、アルキル基又はアルケニル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、ベヘニル基、イソステアリル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基；プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、アラキジル基、オレイル基、リノール基などのアルケニル基が挙げられる。

【0007】また、Yで示される基のうち、カルボキシル基で置換されたアルキル基としてはカルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシブチル基、カルボキシペンチル基などが挙げられる。また、Yで示される基のうち、水酸基で置換されたアルキル基としては、2-ヒドロキシエチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、2,3,4-トリヒドロキシブチル基、2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチル基、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル基などが挙げられる。更に、Yで示される基のうち、スルホン酸基で置換されたアルキル基としては、2-ヒドロキシ-3-スルホノープロピル基、2-スルホノーエチル基、3-スルホノープロピル基、4-スルホノーブチル基、5-スルホノーペンチル基、6-スルホノーヘキシル基などが挙げられる。

【0008】N-置換アスパラギン酸又はその塩（I）

の製造方法

前記一般式 (I) で表わされるN-置換アスパラギン酸又はその塩は次の工程によって製造される。即ち、下記反応式で示すように第1工程にて一般式 (II) で表わされる1級アミンと一般式 (III) で表わされるマレイン酸エステルをまず反応させ、一般式 (IV) で表わされるジ



【0010】〔式中、R、Y、M は前記の意味を示し、R' は炭素数1～3のアルキル基を示す。〕

〔第1工程〕第1工程である一般式 (II) で表わされる1級アミンと一般式 (III) で表わされるマレイン酸エステルの反応はマイケル(Michael)型付加反応であり、常法に従って行うことができる。1級アミン (II) とマレイン酸エステル (III) との反応モル比は、(II) / (III) = 1 / 0.8 ~ 0.8 / 1 の範囲が好ましい。また反応温度は-20~100℃、特に10~80℃の範囲が好ましい。

【0011】〔第2工程〕次の方法(a)~(k)で示される方法により、一般式 (V) で表わされる化合物が得られる。

方法(a) : 一般式 (V) で表わされる化合物において、Y=直鎖又は分岐鎖の炭素数1~22のアルキル基又はアルケニル基である場合の合成法

炭素数1~22のアルキルハライド又はアルケニルハライドと一般式 (IV) で表わされるジエステルとをアルカリ物質存在下にて反応させる。この場合において、使用するアルカリ物質としてはアルカリ金属水酸化物が挙げられ、使用量としては、アルキルハライド又はアルケニルハライドとほぼ同モル使用する。反応温度は0~150℃、特に0~80℃が好ましく、溶媒として水-メタノール、水-エタノール、水-プロパノール等を用いてもよい。アルカリ物質の反応系への導入法として、アルカリ

エステルを得、次に第2工程にて各種方法により置換基Yを導入し、一般式 (V) で表わされる化合物とし、最後に第3工程にてこれを加水分解して一般式 (I) で表わされるN-置換アスパラギン酸又はその塩を得る。

【0009】

【化3】

物質水溶液を反応系内に滴下する方法などが挙げられる。

【0012】方法(b) : 一般式 (V) で表わされる化合物において、Y=直鎖又は分岐鎖の炭素数1~22のアルキル基又はアルケニル基である場合の合成法

炭素数1~22のアルデヒド、蟻酸(又は一酸化炭素)及びジエステル (IV) からなる3者を反応させる。この場合において、反応温度は20~100℃、特に40~80℃が好ましく、炭素数1~22のアルデヒドは、ジエステル (IV) に対し、当量以上、特に1~1.2倍当量用いるのが好ましい。また蟻酸はジエステル (IV) に対し、当モル以上、特に1~1.2倍モル用いるのが好ましい。溶媒としてメタノール、エタノール、プロパノール等を用いてもよい。

【0013】方法(c) : 一般式 (V) で表わされる化合物において、Y=直鎖又は分岐鎖の炭素数1~22のアルキル基又はアルケニル基である場合の合成法

炭素数1~22のアルデヒド(又はアルコール)、水素及びジエステル (IV) からなる3者を、金属触媒存在下にて反応させる。この場合において、使用する金属触媒としてはラネニッケル、安定化ニッケル等のニッケル触媒、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムのような貴金属触媒が挙げられる。これらは、担体に担持されたものでもよい。担体としては、活性炭、アルミナ、シリカゲ

ル、シリカ-アルミナなどが挙げられる。触媒量はアルデヒド（又はアルコール）とジエステル（IV）の合計量に対し、0.01～5重量%が好ましい。反応温度としては20～140℃、特に80～120℃が望まれる。水素の圧力としては常圧から100気圧、特に5～20気圧が望ましい。

【0014】方法(d)：一般式(V)で表わされる化合物において、Y=炭素数3～22のカルボキシアルキル基である場合の合成法

下記一般式(VI)で表わされる炭素数3～22の α -ハロ- ω -カルボキシアルカンとジエステル(IV)とを、アルカリ物質存在下に反応させる。



〔式中、Xはハロゲン原子を示し、pは2～11の数を示し、Mは前記の意味を示す。〕この場合において反応条件については、前記方法(a)と同様の条件である。

【0015】方法(e)：一般式(V)で表わされる化合物において、Y=炭素数3～4のカルボキシアルキル基である場合の合成法

下記一般式(VII)で表わされる化合物とジエステル(IV)とをマイケル(Michael)型付加反応させて付加体を得、ついでエステル結合又はニトリル結合を、公知の方法により加水分解する。

【0016】

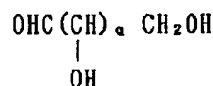
【化4】



【0017】〔式中、R''は水素原子又はメチル基を示し、Zは、-COOR'又は-CNで表わされる基を示す。ここでR'は前記の意味を示す。〕この場合において、上記マイケル型付加反応は、常法に従って行うことができるが、-20～100℃、特に10～80℃の温度にて行うのが望ましい。

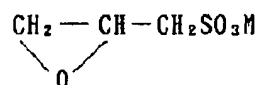
【0018】方法(f)：一般式(V)で表わされる化合物において、Y=-CH₂CH(OH)CH₂OHで表わされる基である場合の合成法

グリシドール(glycidol)とジエステル(IV)とを反応させる。この場合において、グリシドールは、ジエステル(IV)に対し当モル以上、特に1～2.5倍モル用いるの



【0025】〔式中、qは前記の意味を示す。〕この場合において、反応条件は、方法(c)記載と同様の条件が使用できる。

【0026】方法(j)：一般式(V)で表わされる化合物において、Y=-CH₂CH(OH)CH₂SO₃M〔式中、Mは前記



が好ましい。反応温度は0～120℃、特に40～80℃が好ましい。副生する過剰のグリシドール開環物は次の加水分解工程後、メタノール、エタノール、プロパノールなどによる洗浄若しくは再結晶で除かれる。

【0019】方法(g)：一般式(V)で表わされる化合物において、Y=-CH₂CH(OH)CH₂OHで表わされる基である場合の合成法

3-ハロ-1,2-ジヒドロキシプロパンとジエステル(IV)とを反応させる。この場合において、反応条件については、前記方法(a)と同様の条件である。

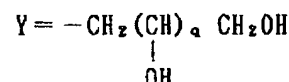
【0020】方法(h)：一般式(V)で表わされる化合物において、Y=-CH₂CH(OH)CH₂OHで表わされる基である場合の合成法

エピハロヒドリンとジエステル(IV)とを反応させる。この場合において、エピハロヒドリンはジエステル(IV)に対し、当モル以上、特に1～1.2倍モル用いるのが好ましい。反応温度は0～120℃、特に40～80℃が好ましい。本反応においてアルカリ物質の存在が必要であり、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを水溶液の形で反応系内へ導入すればよい。また溶媒として水-メタノール、水-エタノール、水-プロパノールなどを用いると効果的である。副生する開環物は次の加水分解工程後、メタノール、エタノール、プロパノールなどによる洗浄若しくは再結晶で除かれる。

【0021】方法(i)：一般式(V)で表わされる化合物において、

【0022】

【化5】



【0023】〔式中、qは0～4の数を示す。〕で表わされる基である場合の合成法

下記一般式(VIII)で表わされるアルデヒド、水素及びジエステル(IV)からなる3者を金属触媒存在下に反応させる。

【0024】

【化6】

(VIII)

の意味を示す。〕で表わされる基である場合の合成法
ジエステル(IV)と下記一般式(IX)で表わされるエポキシ化合物とを、アルカリ物質存在下に反応させる。

【0027】

【化7】

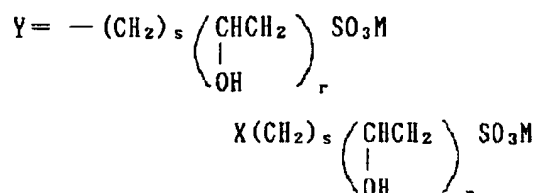
(IX)

【0028】〔式中、M は前記の意味を示す。〕この場合において、エポキシ化合物 (IX) はジエステル (IV) に対し、当モル以上、特に1～1.5 倍モル用いるのが好ましい。反応温度としては0～100℃、特に40～80℃が望ましい。溶媒として、水、水-メタノール、水-エタノール、水-プロパノールなどを用いてもよい。

【0029】方法(k)：一般式(V)で表わされる化合物において、

【0030】

【化8】



【0033】〔式中、M, X, r, sは前記の意味を示す。〕この場合において、ハロゲン化スルホン酸又はその塩(X)はジエステル(IV)に対し、当モル以上、特に1～1.5 倍モル用いるのが好ましい。反応温度は0～100℃、特に40～80℃が望ましい。溶媒として、水-メタノール、水-エタノール、水-プロパノール、水などを用いればよい。本反応ではアルカリ物質の存在が必要であり、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液を反応系内へ導入すればよい。

【0034】〔第3工程〕第2工程により得られたジエステル(V)を加水分解する工程である。ジエステル(V)の加水分解は0～110℃、好ましくは20～100℃、更に好ましくは40～80℃の温度にてアルカリ物質の存在下に行うのが好ましい。ここで用いられるアルカリ物質としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アルカリ物質はエステル基(ジエステル(V)におけるY基においてニトリル基を含む場合は、エステル基及びニトリル基)に対して当モル以上、特に1.1～1.5 倍モル用いるのが好ましい。また、反応は水、水-メタノール、水-エタノール、水-プロパノール等の溶媒で行ったあと溶媒を除くと本発明化合物(I)がアルカリ金属塩の形で得られる。又アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウム、塩基性アミノ酸とイオン交換させ、塩交換反応を行えば所望の塩が得られる。

【0035】このようにして得られたN-置換アスパラギン酸又はその塩は製造工程中に混入する無機塩もしくは有機塩、その混合物を除去せずに使用しても良いし、それらを除去して使用しても良い。また、本発明のN-置換アスパラギン酸又はその塩は、従来公知のアニオン、カチオン、ノニオン界面活性剤と併用し得る。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでは

【0031】〔式中、M は前記の意味を示し、r は0又は1の数を示し、r=0の場合 sは1～12の数を示し、r=1の場合 s=1を示す。〕で表わされる基である場合の合成法

ジエステル(IV)と下記一般式(X)で表わされるハロゲン化スルホン酸又はその塩とを、アルカリ物質存在下に反応させる。

【0032】

【化9】

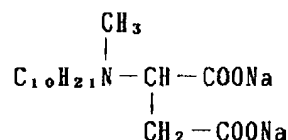
ない。

【0037】実施例1

N-メチル-N-デシル-アスパラギン酸・2ナトリウム塩

【0038】

【化10】



【0039】マレイン酸ジメチル100 g (0.694 モル)、デシルアミン109.1 g (0.694モル) 及びエタノール200 mlを仕込み、75℃迄昇温し、75℃に達した時点より1.5 時間、75℃にて反応を行う。反応終了物よりエタノールを留去し、乾燥を行なう。以上の操作によりN-デシル-アスパラギン酸ジメチル205.6 gを得る。ガスクロマトグラフィー分析によるN-デシル-アスパラギン酸ジメチルの純度は86.4%であった。次に、N-デシル-アスパラギン酸ジメチル100 g (0.332モル) に35% HCHO水42.7 g (0.498モル) と90%蟻酸25.49 g (0.498モル) を順次2時間で仕込み、75℃で2時間熟成を行なった。NaHCO₃水溶液で中和の後、酢酸エチルで抽出し、水洗、乾燥、濃縮後81.5 gのN-メチル-N-デシル-アスパラギン酸ジメチルを得た。このN-メチル-N-デシル-アスパラギン酸ジメチル47 gを、NaOH12.0 g、水100ml、エタノール50mlにて鹼化した。鹼化反応は80℃にて2時間行なった。このようにして、N-メチル-N-デシル-アスパラギン酸・2ナトリウム塩を得た。収量は49.0 g (収率99.2%)であった。全アミン価及び3級アミン価の分析値は表1に示す通りであり、理論値とよく一致した。

【0040】

【表1】

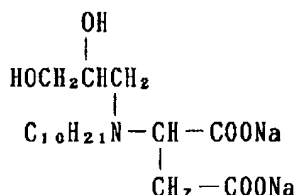
	全アミン価 (KOHmg/g)	3級アミン価 (KOHmg/g)
分析値	503.0	501.2
理論値	508.5	508.5

【0041】実施例2

N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-N-デシル-アスパラギン酸・2ナトリウム塩

【0042】

【化11】



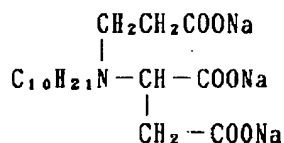
	全アミン価 (KOHmg/g)	水酸基価 (KOHmg/g)	窒素 (%)	ナトリウム (%)
分析値	428.8	286.9	2.8	13.0
理論値	430.5	287.0	3.6	11.8

【0045】実施例3

N-(2-カルボキシエチル)-N-デシル-アスパラギン酸・3ナトリウム塩

【0046】

【化12】



【0047】N-デシル-アスパラギン酸ジメチル30g (0.1モル) にアクリル酸メチル17.2g (0.02モル) と酢酸3.14g (0.05モル) を加え、80℃で23時間加熱撹拌を

【0043】N-デシル-アスパラギン酸ジメチル26.3g (0.0875モル) にグリシドール13.0g (0.175モル) を仕込み、50℃で5時間加熱撹拌した。ガスクロマトグラフィーにより原料の消失を確認したあと、NaOH 10.5g (0.262モル)、H₂O 100mlを仕込み、90℃で3時間、加熱撹拌を行なった。その後トッピングにより水を除いたあと、エタノール洗浄し、電気透析を行ない、メタノール及びエタノールの混合溶媒にて再結晶を行い、N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-N-デシル-アスパラギン酸・2ナトリウム塩を得た。収量は13.5g (収率23.4%) であった。全アミン価、水酸基価、窒素及びナトリウムの分析値は表2に示す通りであり、理論値とよく一致した。

【0044】

【表2】

行なった。ついでNaHCO₃水溶液で酢酸を洗浄除去したあと、エーテル抽出、水洗、濃縮、乾燥して、N-デシル、N-γ-メチルオキシカルボニルエチル-アスパラギン酸ジメチル35.6g (収率92%) を得た。次にNaOH 11.1g (0.276モル)、H₂O 150ml 及びエタノール150ml で鹼化反応を80℃にて3時間行ない、溶媒トッピング後、メタノール洗浄を行ない、N-(2-カルボキシエチル)-N-デシル-アスパラギン酸・3ナトリウム塩27.8g (収率55%) を得た。全アミン価、水分、窒素及びナトリウムの分析値は表3に示す通りであり、理論値とよく一致した。

【0048】

【表3】

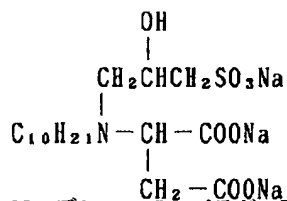
	全アミン価 (KOHmg/g)	水分 (%)	窒素 (%)	ナトリウム (%)
分析値	548.8	1.07	3.2	17.1
理論値	546.0	0	3.4	16.8

【0049】実施例4

N-(3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル)-N-デシル-アスパラギン酸・3ナトリウム塩

【0050】

【化13】



【0051】N-デシル-アスパラギン酸ジメチル100 g (0.282モル) に3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル-1-スルホン酸ナトリウムの23.6重量%水溶液(261.8 g、0.296 モル) と30%NaOH水溶液114.6 g (0.860モル) を80℃にて3時間かけて滴下した。その後80～85℃

で16時間加熱撹拌した後、冷却した。不溶物を除いたあと、濾液を244 gまで濃縮し、エタノール400mlを加えた。析出物を濾過、乾燥し、固形物106.8 gを得た。これを更に水210 mlに溶解しエタノール1890mlを加え、結晶を析出させ、濾過、乾燥を行ない、N-(3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル)-N-デシル-アスパラギン酸・3ナトリウム塩68.5 g (収率53.8%)を得た。全アミン価、3級アミン価、水酸基価及び酸価の分析値は表4に示す通りであり、理論値とよく一致した。

【0052】

【表4】

	全アミン価 (KOHmg/g)	3級アミン価 (KOHmg/g)	水酸基価 (KOHmg/g)	酸 価 (KOHmg/g)
分析値	382.0	298.8	88.8	-94.0
理論値	352.5	352.5	117.5	-117.5

【0053】試験例1

実施例1～4で得られた本発明化合物の表面張力を測定した。結果は表5の通りとなった。

【0054】

【表5】

本発明化合物	表面張力(N/m) (0.1wt%)
実施例1	27.0
実施例2	26.6
実施例3	31.9
実施例4	32.8

【0055】

【発明の効果】前記一般式(I)で表される本発明のN-置換アスパラギン酸又はその塩は新規化合物であり、優れた界面活性能を有すると共に、皮膚に対してはマイルドで耐硬水性に優れ、生分解性が良好であり、優れた洗浄力を持ち、更に製造経済的に有利に合成することができる。